

Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk

rok 2016, nr 96, s. 81–90

Wiktor JASIŃSKI*, Andrzej DUSZYŃSKI**, Andrzej BARCZUK***

Zjawisko potencjalnej reaktywności alkalicznej w betonie z kruszywem naturalnym z obszaru północnej Polski

Streszczenie: Przedmiotem badań prezentowanych w niniejszej pracy były żwiry czwartorzędowe pochodzenia lodowcowego i wodno-lodowcowego, które uległy przekształceniu w środowisku morskim w wyniku erozji i transportu oraz oddziaływania fal i prądów na dno. Żwiry te posłużyły do sporządzenia beleczek betonowych, które poddano analizie w mikroskopie skaningowym, zwracając szczególną uwagę na procesy zachodzące pomiędzy reaktywnymi minerałami (m.in. chalcedon, opal, trydymit, kryptokrystaliczny kwarc) a alkaliami występującymi w cemencie. Na podstawie wyników badań i analiz stwierdzono obecność procesów oraz produktów typowych dla przebiegu reakcji alkalia-krzemionka.

Słowa kluczowe: żwiry czwartorzędowe, reakcja alkalia-krzemionka, jakość betonu

Alkali–silica reaction in concrete with natural aggregates from northern Poland

Abstract: Quaternary fluvioglacial gravels, used as aggregate in the production of concrete, were studied. The studies aimed at verifying the thesis that certain components of concrete are responsible for the decrease in the concrete's quality. The test concrete bars were prepared using gravel as aggregate. The bars were investigated by an optical microscope and electron microprobe especially at the surface contacts of the potentially reactive mineral substances (chalcedony, opal, tridymite, fine-crystalline quartz), susceptible to alkalis present in the cement. The studies showed the formation of substances typical to those formed from the reactions of alkalis with various types of silica. These substances lowered the quality of the concrete.

Keywords: Quaternary gravels, alkali-silica reaction, quality of concrete

^{*} Dr, ** Dr inż., Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Ośrodek Badań Mostów, Betonów i Kruszyw, Żmigród-Węglewo; e-mail: wjasinski@ibdim.edu.pl, aduszynski@ibdim.edu.pl

^{***} Dr hab., prof. UW, Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Warszawa; e-mail: a.barczuk@uw.edu.pl

Wprowadzenie

Kruszywo stanowi co najmniej 3/4 objętości betonu i jego właściwości w dużym stopniu wpływają na cechy wytrzymałościowe i trwałość betonu w konstrukcji. Jednym z czynników powodujących niszczenie i rozpad konstrukcji betonowych są reakcje zachodzące pomiędzy reaktywnymi minerałami (chalcedon, opal, trydymit, kryptokrystaliczny kwarc) a alkaliami z zaczynu cementowego.

Według Komitetu Technicznego RILEM TC ARP *Alkali Reactivity and Prevention – Assessment, Specification and Diagnosis* powstałego dla realizacji badań związanych ze zjawiskiem potencjalnej reaktywności alkalicznej, kruszywa dzieli się na kruszywa reaktywne oraz niereaktywne. Kruszywa reaktywne wstępują w reakcje z alkaliami zazwyczaj pochodzącymi z zaczynu cementowego i znajdującymi się w roztworze porowym w betonie (Budny i Góralczyk 2001). Istotą tych reakcji jest nieograniczone pęcznienie składników i produktów reakcji, powstające na skutek pochłaniania wilgoci. W czasie pochłaniania wody następuje wzrost objętości, powodujący wytworzenie ciśnienia wystarczającego do powstawania pęknięć w betonie (rys. 1). Reakcja ta przebiega zgodnie ze wzorem:

$$\begin{array}{rcl} \text{SiO}_2 &+& 2\text{NaOH} &+& \text{H}_2\text{O} &\rightarrow & \text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O} & (1) \\ \text{krzemionka} & \text{alkalia} & & & & & \\ \text{żel alkaliczno-krzemionkowy} \end{array}$$



Rys. 1. Schemat zjawiska reakcji alkalia-krzemionka (Czarnecki i Emmons 2002)

Fig. 1. Scheme of alkali-silica reaction (Czarnecki and Emmons 2002)

Proces reaktywności alkalicznej zachodzący w betonach jest niebezpieczny ze względu na powolną i długotrwałą destrukcję konstrukcji betonowych. Reakcja tego typu zachodzi powoli i zazwyczaj mija kilka lat, zanim uszkodzenie jest widoczne (rys. 2). Przykładem stopniowego przebiegu tej reakcji w czasie jest tama Chambon na rzece Romanche we Francji. Tama

została wybudowana w 1935 roku, a pierwsze rysy zaobserwowano dopiero w 1950 roku. W 1985 roku odnotowano dalsze poszerzanie się rys z prędkością 2,6–4 mm/rok powodujące przesunięcie części tamy o 0,6–0,7 mm/rok (Poole 1992; Swamy 1992).

Maksymalne dopuszczalne zawartości minerałów potencjalnie reaktywnych zawierających w swoim składzie mikrokrystaliczną krzemionkę zgodnie z wymaganiami normy ASTM C 295-03 przedstawiono w tabeli 1.



- Rys. 2. Tama Chambon na rzece Romanche we Francji; pęknięcia w betonie wywołane zjawiskiem reakcji alkalia-krzemionka (www.dreamstine.com)
- Fig. 2. Chambon dam on the Romanche River in France; cracks in concrete caused by alkali-silica reaction (www.dreamstine.com)

TABELA 1. Maksymalne dopuszczalne zawartości minerałów potencjalnie reaktywnych

TABLE 1. Maximum content level of materials liable to reactivity

Minerał	Wartość maksymalna [%]
"Strained" lub mikrokrystaliczny kwarc	5,0
Chalcedon	3,0
Trydymit lub krystobalit	1,0
Opal	0,5
Szkliwo wulkaniczne	3,0

1. Cel i zakres badań. Procedura badawcza

Głównym celem badań prezentowanych w niniejszej pracy było rozpoznanie charakteru procesu reaktywności alkalicznej w betonie zawierającym żwiry czwartorzędowe z obszaru północnej Polski oraz wytypowanie składników biorących udział w tym procesie.

W ramach badań określających stopień reaktywności alkalicznej tych żwirów wykonano mikroskopową analizę petrograficzną i analizę chemiczną, a następnie z wytypowanych żwirów zawierających minerały potencjalnie reaktywne, wykonano beleczki betonowe o wymiarach 25 x 25 x 250 mm według normy PN-B-06714-34:1991/Az1:1997, z cementem zawierającym aktywne alkalia (Na₂O oraz K₂O) w przeliczeniu na Na₂O_e w ilości 1,2 \pm 0,1% oraz 1-molowego roztworu NaOH zgodnie z Procedurą Badawczą IBDiM. Próbki umieszczono w łaźni nad lustrem wody w temperaturze $38\pm2^{\circ}$ C i wilgotności > 85%. Po 14, 28, 60, 90, 180, 270 i 365 dniach od przygotowania próbek wykonano pomiary zmian liniowych. Badania struktury minerałów reaktywnych, analizę ilościową składu chemicznego minerałów reaktywnych oraz produktów reakcji alkalia-krzemionka przeprowadzono mikrosondą CAMECA SX 100 z dodatkowym detektorem EDS firmy NORAN INSTRU-MENTS w Pracowni Mikroanalizy Uniwersytetu Warszawskiego. Napięcie przyspieszające wynosiło 15 kV, a średnica wiązki elektronowej 5 µm.

Analizę rentgenowską próbek betonu przeprowadzono dyfraktometrem rentgenowskim D5005 firmy SIEMENS z lampą rentgenowską Co z filtrem Fe o natężeniu 25 mA i napięciu przyspieszającym 35 kV. Pomiaru dokonano w zakresie kątowym od 4° 2Th do 75° 2Th; krok pomiarowy wynosił 0,02 z czasem kroku 2 sekundy. Badanie wykonano w Pracowni Dyfrakcji Rentgenowskiej Zakładu Mineralogii i Petrologii Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego.

2. Wyniki badań

2.1. Składniki reaktywne

W wyniku szczegółowej analizy petrograficznej w niektórych badanych żwirach stwierdzono występowanie składników reaktywnych. W arenitach arkozowych, mułowcach i ryolitach występuje chalcedon w postaci mikrokrystalicznych, bezbarwnych agregatów o włóknistej mikrostrukturze. Lidyty zbudowane są z mikrokrystalicznej masy chalcedonowej, natomiast głównymi składnikami mineralnymi krzemieni i czertów są: opal, chalcedon i kwarc.

2.2. Wyniki badań fizyczno-mechanicznych kruszyw

Ze względu na właściwości fizyczno-mechaniczne (tab. 2) badane żwiry spełniają wymagania według PN-EN 12620:2004 i stanowią ważny składnik do produkcji betonów zwykłych i betonów o wysokiej wytrzymałości (Jasiński 2002).

TABELA 2.	Cechy	fizyczno-mechaniczne	żwirów	czwartorzędowych.	Wymagania	według PN-B-	12620:2004
-----------	-------	----------------------	--------	-------------------	-----------	--------------	------------

Właściwości	Badania	Wyniki	Wymagania		ı	
właściwości fizyczno-mechaniczne – wymagania dla marki				20	0	30
Ścieralność w bębnie Los Angeles: – całkowita,	PN-EN 1097-2:2000	24,83	45	35		25
– wskaźnik jednorodności ścierania		24,3	40	30		25
Zawartość ziaren słabych	PN-B-06714-43:1987	7,6	15	10		5
Nasiąkliwość	PN-EN 1097-6:2002	1,65	5	3		1
Mrozoodporność	PN-EN 1367-1:2001	1,44	10,0	10	,0	5,0
Zawartość pyłów mineralnych	PN-B-06714-13:1978	0,3	3	2		1,5
Zawartość zanieczyszczeń obcych	PN-B-06714-12:1976	0,03	0,5	0	,5	0,25
Zawartość zanieczyszczeń organicznych, barwa	PN-EN 1744-1:2000	barwa w normie	barwa nie ciemniejsza od wzorcowej		ı ej	
Oznaczenie kształtu ziaren	PN-EN 933-4:2001	1,4	30	25		20

TABLE 2. Physical and mechanical properties of quaternary gravels. Requirements according to PN-B-12620:2004

Występujące kruszywo naturalne jest pospółką, w której zawartość kruszywa drobnego (ziarna do 5,0 mm) utrzymuje się w granicach poniżej 10%. Skład granulometryczny kruszywa charakteryzuje się przewagą frakcji grubej powyżej 8,0 mm, na którą przypada średnio powyżej 50%. Stwierdzono średnio 0,6% nadziarna powyżej 80,0 mm. Maksymalny stwierdzony wymiar ziarn wynosił 153 mm. Zawartość pyłów mineralnych poniżej 0,05 mm wynosiła średnio 0,8%. W badanym kruszywie występują pyły luźne lub lekko oblepiające ziarna. Skład ziarnowy według PN-EN 933-1:2000 przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3. Skład ziarnowy według PN-EN 933-1:2000

TABLE 3.	Sieve analysis according to PN-EN 933-1:2000	

Sito	Przechodzi	Pozostaje
mm	% masy	% masy
# 63	100,0	0,0
# 31,5	82,9	17,1
# 20,0	63,3	19,6
# 16,0	51,3	12,0
# 12,5	39,5	11,8
# 10,0	28,4	11,1
# 8,0	17,4	11,0
# 6,3	9,5	7,9
# 4	2,7	6,8
# 2	0,6	2,1
# 1	0,4	0,2
# 0,075	0,3	0,06
# 0,063	0,3	0,01
#<0,063	0,0	0,3
S	100,0	

2.3. Zmiany liniowe beleczek betonowych

Po 365 dniach od wykonania beleczek betonowych i przetrzymywania w łaźni wodnej, na powierzchniach zewnętrznych beleczek pojawiły się zmiany w postaci jasnych okrągłych plam wielkości od 0,5 mm do 2,4 mm oraz rysy szerokości 0,15 mm i długości około 25 mm, typowe dla reakcji alkalia-krzemionka (rys. 3). Zmiany liniowe beleczek betonowych wynosiły maksymalnie 0,11% (rys. 4).



Rys. 3. Beleczki betonowe po 365 dniach przechowywaniu w łaźni

Fig. 3. Concrete bars after 365 days of bath chamber storage



Rys. 4. Zmiany liniowe beleczek betonowych po 365 dniach przechowywaniu w łaźni

Fig. 4. Concrete bars length changes after 365 days of bath chamber storage

2.4. Wyniki badań w mikroobszarze

Z beleczek betonowych po upływie 270 i 365 dni od zaformowania wykonano szlify cienkie do obserwacji mikrostruktury i składu produktów reakcji w mikroskopie skaningowym z mikrosondą CAMECA SX 100 z dodatkowym detektorem EDS firmy NORAN IN-STRUMENTS. Szlify cienkie wykonano z beleczek betonowych z miejsc charakterystycznych dla przebiegu reakcji alkalia-krzemionka: z miejsc powstania rys, z miejsc, w których pojawiły się zmiany na powierzchniach zewnętrznych w postaci jasnych okrągłych plam i nalotów. Obserwując te miejsca beleczek betonowych pod mikroskopem skaningowym stwierdzono występowanie popękanych ziaren kwarcu z wrostkami apatytu.

Analiza rentgenowska w mikroobszarze, w tych rejonach kwarcu wykazała obecność krzemu, alkaliów i wapnia, co świadczy o obecności żelu alkaliczno-wapniowo-krzemowego. W wyniku badań pod mikroskopem skaningowym w strefie pęknięć reaktywnego ziarna kwarcu zaobserwowano zróżnicowanie składu produktu reakcji w zależności od miejsca i charakteru występowania żelu.

Żel alkaliczno-wapniowo-krzemowy występujący w środkowej części ziarna (rys. 5) ma barwę jaśniejszą i charakteryzuje się mniejszą zawartością jonów Ca⁺², a większą zawartością Si⁺², co w konsekwencji powoduje mniejszą jego lepkość i dokładniejsze wnikanie w szczeliny ziarna kwarcu. Związane jest to również z większą ilością pochłanianej przez żel wody (Owsiak 2000). Żel alkaliczno-wapniowo-krzemowy występujący w brzeżnej części ziarna kwarcu oraz otaczający je i będący w strefie kontaktowej z zaprawą betonową



Rys. 5. Popękane ziarno kwarcu wypełnione żelem alkaliczno-krzemionkowo-wapniowym na kontakcie z zaczynem cementowym (quartz – ziarno kwarcu, gel – żel)

Fig. 5. Cement paste and cracked quartz grain filled with product of the reaction of silica with alkalis (alkalisilicate-calcium gel) ma barwę ciemniejszą i charakteryzuje się wyższą zawartością jonów Ca⁺² lecz mniejszą zawartością Si⁺² w stosunku do żelu występującego w środkowej części reaktywnego ziarna kwarcu.

Analizy punktowe (w mikroobszarze) reaktywnego ziarna kwarcu wskazują na zróżnicowanie zawartości ilości Si⁺² w ziarnie kwarcu (tab. 4). W strefie centralnej reaktywnego ziarna kwarcu zaobserwowano zwiększenie zawartości Si⁺² oraz brak domieszek innych pierwiastków. Przesuwając się ku zewnętrznym strefom reaktywnego ziarna kwarcu oraz zbliżając się do szczelin, wypełnionych żelem alkaliczno-wapniowo-krzemionkowym zawartość Si⁺² maleje, natomiast wzrasta zawartość Al⁺³ (rys. 6a).



Rys. 6. Schemat rozkładu jonów: a) Si⁺² i Al⁺³ w reaktywnym ziarnie kwarcu, b) Si⁺² i Ca⁺² w żelu alkaliczno-wapniowo-krzemionkowym

Fig. 6. Arrangement of ions: a) Si⁺² and Al⁺³ in quartz grain, b) Si⁺² and Ca⁺² in alkali-silicate-calcium gel

TABELA 4. Analiza ilościowa zawartości głównych składników w reaktywnym kwarcu

TABLE 4.	Quantitative analysis of	f the contents of the	main components in	quartz reactivity
----------	--------------------------	-----------------------	--------------------	-------------------

Dionwiestak	Stężenie Stężenie normowe	
FICIWIAStek	% masy	% masy
0	52.5751	53.2514
Si	46.1548	46.7486
Al	0.0000	0.0000
Suma	98.7299	100.0000
0	50.9292	52.5236
Si	45.8064	47.2405
Al	0.2288	0.2360
Suma	96.9644	100.0000
0	52.2879	53.2219
Si	45.6873	46.5034
Al	0.2698	0.2747
Suma	98.2451	100.0000

Żel, będący początkowo uwodnionym krzemianem potasowo-sodowym, przemieszcza się w mikro- i mezopęknięciach reaktywnego ziarna wypełniając je stopniowo. W miarę postępowania reakcji żel przyłącza jony Ca^{+2} i jako uwodniony krzemian wapniowo-so-dowo-potasowy reaguje w zaprawie betonowej. W początkowym stadium reakcji dookoła zewnętrznych granic reaktywnego ziarna kwarcu występuje większe stężenie jonów Ca^{+2} , natomiast jony Na⁺ i K⁺ występują w środkowych strefach ziarna kwarcu. W czasie nasilania się reakcji, jony Ca^{+2} wnikają w strukturę żelu krzemianu zastępując jony Na⁺ i K⁺ (Owsiak 2001).

Wnioski

Analiza mikroskopowa wskazała na obecność amorficznej formy krzemionki w niektórych z analizowanych grup petrograficznych żwirów czwartorzędowych.

Beleczki betonowe wykonane z cementu zawierającego aktywne alkalia w przeliczeniu na Na₂O_e w ilości 1,2 ±0,1%, żwirów oraz z dodatkiem 1-molowego roztworu NaOH, przechowywane w łaźni w temperaturze 38±2°C i wilgotności >85%, wykazały po 365 dniach zmiany liniowe, przekraczające 0,1% oraz zmiany na powierzchni w postaci jasnych okrągłych plam oraz rys szerokości 0,15 mm i długości około 25 mm.

Badania mikrostruktury przeprowadzone w mikroskopie skaningowym wraz z analizą rentgenowską w mikroobszarze wykazały występowanie żelu alkaliczno-wapniowo-krzemowego w mikropęknięciach oraz na obwodzie ziarn kwarcu. Występujący żel był zróżnicowany pod względem zawartości jonów Si⁺², Ca⁺², Na⁺ i K⁺, w zależności od miejsca występowania.

Z analizowanych przypadków wynika, że największą siłą do wchodzenia w reakcje z alkaliami charakteryzuje się krzemionka. Ograniczenie zawartości minerałów potencjalnie reaktywnych zawierających w swoim składzie mikrokrystaliczną krzemionkę lub minerałów silnie popękanych, stanowi jedną z metod zapobiegania wystąpieniu zjawiska reaktywności alkalicznej.

Literatura

ASTM C 295-03 Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete.

- Budny, E. i Góralczyk, S. 2001. Nowe metody badań i oceny reaktywności alkalicznej kruszyw w UE. Materiały Budowlane nr 351.
- Czarnecki, L. i Emmons, P.H. 2002. Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych. Polski Cement, Kraków.

Dreamstine [Online] Dostępne w: www.dreamstine.com [Dostęp: 1.09.2016].

- Jasiński, W. 2000. Właściwości wytrzymałościowe kruszyw w kontekście ich zastosowań. Etap I Kruszywa naturalne z wybranych złóż północno-wschodniej Polski a ich przydatność do budownictwa komunikacyjnego w aspekcie podstawowych cech badawczych IBDiM-TW 35900/PW.S-194. Żmigród–Weglewo.
- Owsiak, Z. 2000. Reakcja alkalia-krzemionka i powstanie wtórnego etryngitu. *Cement-Wapno-Beton* 6, s. 241– -243.

Owsiak, Z. 2001. The microstrukture of the alkali-silica reaktion products. Science of Cement and Concrete, Kraków.

PN-B-06714-34:1991/Az1:1997 Kruszywa Mineralne. Badania. Oznaczanie reaktywności alkalicznej.

PN-EN 12620:2004 Kruszywa do betonu.

- PN-EN 933-1:2000 Badanie geometrycznych właściwości kruszyw. Część 1: Oznaczanie składu ziarnowego. Metoda przesiewania.
- Poole, A.B. 1992. Alkali-Silica Reactivity, mechanism of gel formation end expansion. Proceedings on 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, s. 782–789. Procedura Badawcza IBDiM. Oznaczanie reaktywności alkalicznej metodą beleczkową z 1-molowym roztworem
- NaOH.

Swamy, R.N. 1992. The Alkali-Silica Reactions in Concrete. New York, s. 13-26.